

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—59107

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和55年(1980)5月2日

A 61 K 7/06

7432—4C

発明の数 2

7/13

7432—4C

審査請求 未請求

D 06 L 1/00

7921—4L

D 06 M 15/00

7107—4L

(全 19 頁)

⑭ 繊維質物質処理用組成物

⑰ 特 願 昭54—117836

⑱ 出 願 昭54(1979)9月13日

優先権主張 ⑲1978年9月13日 ⑳フランス  
(F.R.)㉑7826343

㉒発 明 者 ギユイ・バンルブルグ  
フランス国クレイユースーイ・  
ビルボーデ・リュ・ドウ・ジエ  
ネラル・ドウ・ゴール (番地な  
し)

㉓発 明 者 アンリ・スパグ  
フランス国パリ・リュ・エルラ

ンジュ26

㉔発 明 者 アレクサンドレ・ジスマン  
フランス国パリ・リュ・ジヨル  
ジェ・ファストマン6

㉕発 明 者 クロード・ドウビフ  
フランス国ベルサイユ・アレ・  
ドウ・コムメルス・ギユヤンク  
ール1

㉖出 願 人 ロレアル  
フランス国パリ・リュ・ロワイ  
ヤル14

㉗代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

繊維質物質処理用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 水性組成物の形であつて少なくとも一つのカチオン系ポリマー、少なくとも一つのアニオン系ポリマー、少なくとも一つのアルカリ金属塩および非イオン系であるかまたは一つまたは一つ以上の非イオン系基に加えて一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を含む少なくとも一つの界面活性剤を含むことを特徴とする繊維質物質の処理に好適な組成物。

(2) 組成物が5ないし8のpHを有する特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。

(3) カチオン系ポリマーおよびアニオン系ポリマーがそれぞれ0.25ないし3重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。

(4) アルカリ金属塩が0.25ないし8重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1)ないし(3)項の何れかの項に記載の組成物。

(5) 界面活性剤が1ないし50重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1)ないし(4)項の何れかの項に記載の組成物。

(6) カチオン系ポリマー対アニオン系ポリマーの比率がカチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率で表わして5:1ないし0.04:1である特許請求の範囲第(1)ないし(5)項の何れかの項に記載の組成物。

(7) アルカリ金属塩がハロゲン化物、硫酸塩、酢酸塩または乳酸塩である特許請求の範囲第(1)ないし(6)項の何れかの項に記載の組成物。

(8) 繊維質物質の処理方法において特許請求の範囲第(1)ないし(7)項の何れかの項に記載する組成物をそれに適用することを含む処理方法。

(9) 運用後物質に水を加えてポリマーを物質上に沈殿させる特許請求の範囲第(8)項に記載の方法。

(10) 組成物が洗剤、着色用製品、洗滌の前後、着色または漂白の前後またはパーマメントウェーブがけの前後に適用すべき意図のゆすぎ剤、ブラッシング用ゆすぎ剤または再組織化用ゆすぎ剤の形

である人間の毛髪処理のための特許請求の範囲  
第(8)項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は繊維、特に毛髪または編織物繊維の処理に使用されるポリマーをベースにした組成物に関するものである。さらにこれらの物質を洗滌しまたは染色するための組成物に関するものである。

多数の組成物、特にアニオン系ポリマーまたはカチオン系ポリマーの何れかを含む化粧用組成物が知られており、それらの目的は処理される物質の性質を変性することである。

同時に、一つまたは一つ以上のアニオン系ポリマー、一つまたは一つ以上のカチオン系ポリマー、アルカリ金属塩および一つまたは一つ以上の非イオン系界面活性剤または一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を非イオン系基に付加して含む界面活性剤即ち一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基によつて置換される非イオン系界面活性分子を含む組成物によつて繊維質物質を処理することが甚

3

て均質でありそして安定な組成物を得、その組成物は水による希釈によつてポリマーの沈澱を生じることが可能であることを我々は発見した。

従つて本発明は毛髪および編織物繊維の処理に使用する意図を持ちそして少なくとも一つのアニオン系ポリマー、少なくとも一つのカチオン系ポリマー、少なくとも一つのアルカリ金属塩および少なくとも一つの非イオン系界面活性剤または非イオン系基のほかに一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を含む界面活性剤を含み使用するのに適した組成物を提供する。

本発明はまた本発明の組成物を使用する毛髪または編織物材料を処理する方法を提供する。

本発明の組成物は一般に5ないし8のpHを有する。

カチオン系およびアニオン系ポリマーは望ましくはそれぞれ0.25ないし3重量%の量で存在し、アルカリ金属塩は0.25ないし8重量%の量で存在しそして前記の界面活性剤は1ないし50重量%、望ましくは5ないし25重量%の量で存在す

5

特開 昭55-59107(2)

だ有利であることを我々は発見した。

事実、この組成物の使用によつて、例えば毛髪にクエアセツトの保持、強さまたは光沢と同時に柔軟性と梳き易さを与えることが可能である。この組合わせによつて処理した編織物繊維もまた柔軟性と良好な把持力の価値ある性質を有する。

これらの組成物は均質でそして安定な利点を示す；それらを水で薄めまたは毛髪または編織物材料をゆすぐ場合には、それらはそれらの物質上にポリマーを沈澱する。

ある場合には、形成することがある沈澱の溶解問題は有機溶剤またはアニオン系界面活性剤のような適当な溶剤の使用およびpHの適切な調節によつて解決することができる。本発明に従つてアルカリ金属塩および非イオン系界面活性剤または非イオン系基のほかに一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を含む界面活性剤の使用によつて、上記の溶剤だけを使う場合に要求されるpHよりも低く、そして実質的に中性に近く、望ましくは5ないし8であるpHにおい

4

る。

本発明に従つた組成物中に存在する前記のカチオン系ポリマー対アニオン系ポリマーの比率はカチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率で表現して望ましくは5ないし0.4、特に3ないし0.5である。

本発明に従つた特に望ましいアルカリ金属塩はナトリウム、カリウムまたはリチウム塩である。これらの塩はなかならず塩化物および臭化物のようハロゲン化物、硫酸塩、または酢酸塩または乳酸塩のような有機酸の塩から選ばれる。

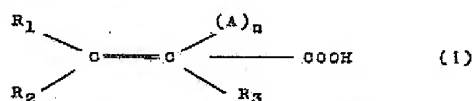
本発明に従つた特に望ましいアニオン系ポリマーは酸基を水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのようなアルカリ、またはトリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパン-1-オールまたは2-アミノ-2-メチルプロパン-1,3-ジオールのようなアミンによつて中和した後に、上記のアルカリ金属塩および界面活性剤の存在において、例えば $\frac{1}{0.25}$ ないし $\frac{8}{3}$ ないし30の重量割合で水に可溶性でなければならぬポリマ

6

一である。

本発明に従つて使用することができるアニオン系ポリマーはその鎖中にいくつかのカルボン酸基を含有するポリマーを含む。

カルボン酸基は不飽和モノ-またはジ-カルボン酸によつて、次式に相当するモノマーとして一般に与えられる：



式中  $\text{O}$  は 0 または 1 ないし 10 の整数であり、 $A$  はもしも  $n$  が 1 よりも大きい場合には不飽和基および/または隣接するメチレン基の炭素原子に、直接かまたは酸素または硫黄のような異種原子を経て結合するメチレン基を表わし、 $R_1$  は水素原子またはフェニルまたはベンジル基を表わし、 $R_2$  は水素原子または低級アルキルまたはカルボキシ基を表わしそして  $R_3$  は水素原子、低級アルキル基、 $\text{CH}_2\text{-COOH}$  基またはフェニルまたはベンジル基を表わす。

7

リアルキレングリコールにグラフト結合し、そして場合によつては交叉結合する。そのようなポリマーは、特に、フランス特許第 1,222,944 号およびドイツ特許第 2,330,956 号中に記載されている；場合によつては  $N$ -アルキル化および/または-ヒドロキシアルキル化アクリルアミド単位をその鎖に含む型のコポリマー、特にルクセンブルグ特許第 75,370 号および第 75,371 号中に記載され、またはクオドラマー 5 の名によつてアメリカンシアナミドによつて販売されるもの；

その鎖中に酢酸またはプロピオン酸ビニル単位および場合によつてはアリルまたはメタアリルエステル、ビニルエーテルまたは少なくとも 5 個の炭素原子を含むような長い炭化水素鎖を有する飽和カルボン酸のビニルエステルのようなその他のモノマーからの単位を含むもののようなクロトン酸から誘導されるコポリマー、これらのコポリマーについては場合によつてはグラフト結合しそして交叉結合することが可能である。そのようなポリマーはなにかんずく、フランス特許第 1,222,944；

9

特開 昭55-59107(3)

上記の式において低級アルキル基は望ましくは 1 ないし 4 個の炭素原子を有する基、特にメチルまたはエチルを表わす。

本発明に従つた望ましいアニオン系ポリマーは：

アクリルまたはメタクリル酸のコポリマーまたはコポリマーで、特にペルシコル 5 または E の名によつてアライドコロイド社から販売され、またはウルトラホールド 8 の名によつてデバガイザー社から販売される製品；アクリル酸およびアクリルアミドのコポリマーでレーテン 421、423 または 425 の名によつてハーキュールズから販売されるそれらのナトリウム塩の形のもの；およびハイダーゲン 8 の名によつてヘンケルによつて販売されるアクリルまたはメタクリル酸/ビニルアルコールのコポリマー；

上記の酸とエチレン、ビニルベンゼン、ビニルおよびアリルエステルおよびアクリルまたはメタクリル酸エステルのような不飽和モノエチレン系モノマーとのコポリマーで、そのコポリマーは場合によつてはポリエチレングリコールのようなポ

8

1,580,545；2,265,782；2,265,781 および 1,564,110 各号中に記載される。この種類に属する市販製品はソシエタナショナルスターチによつて販売される 28-29-30 および 26-13-14 樹脂である；および

マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸またはその酸無水物とビニルエステル、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、フェニルビニル誘導体およびアクリル酸およびそのエステルとから誘導されるポリマー、これらのポリマーは、特に、米国特許第 2,047,398；2,723,248 および 2,102,113 各号および英国特許明細書第 837,805 号中に記載されそして特にゼネラルアニリンによつてガントレツ A N または B 8 の名でまたはモンサントによつて EMA 1325 の名で販売される；この種類にまた属するポリマーはフランス特許第 76/13,929 号および 76/20,917 号中に記載されるマレイン酸、シトラコン酸またはイタコン酸の無水物とアリルまたはメタアリルエステル、場合によつてはそれ

10

らの級中にモノエステル化またはモノアミド化したアクリルアミドまたはメタクリルアミド基を含む、とのコポリマーである。

カチオン系ポリマーはポリアミンまたは第四アンモニウム型のポリマーであつて、アミンまたはアンモニウム基はポリマー鎖の一部を形成するかまたは後者に結合される。

本発明に従つて使用できるこの型のポリマーには、ガフクオート、例えば「ガフクオート734または755」の名でガフコーポレーション社によつて販売されるようなビニルピロリドン/アミノアルコールアクリレートコポリマー（これは四級化されていてもまたはなくてもよい）、これについてはより詳細に、特に、フランス特許第2,077,143号中に記載されている；フランス特許第1,492,597号中に記載され、そして特にJR-125、JR-400およびJR-30MのようにJRの名でユニオンカーバイドコーポレーション社によつて販売されるポリマーのような第四アンモニウム基を含むセルロー

11

または低級アミドアルキル基を脱わし、またはRおよびR'は共に、それらが共に付着している窒素原子と一緒になつてピペリジニルまたはモルフォリニルのような複素環式基を脱わし、そしてEは臭化物、塩化物、酢酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、硫酸塩または硝酸塩のようなアニオンである）に相当する単位を含むホモポリマーのような20,000ないし3,000,000の分子量を有する水溶性環状ポリマー。

上に定義した第四アンモニウムポリマー中、より一層望ましいものは100,000よりも少ない分子量を有する塩化ジメチルジアリルアンモニウムホモポリマーでこれはメルクオート100の名で販売されており、および500,000よりも多い分子量を有しメルクオート550の名でメルクから販売されている塩化ジメチルジアリルアンモニウムとアクリルアミドとのコポリマーである。

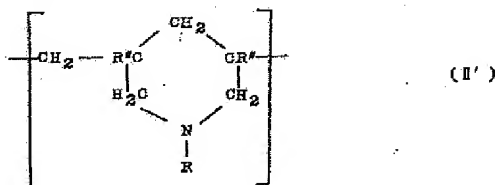
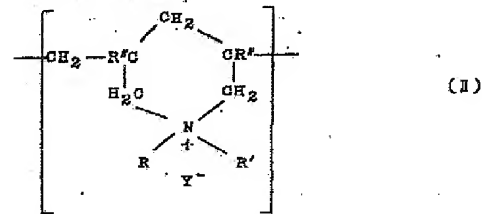
これらの環状ポリマーはフランス特許第2,080,759号およびその追加特許証明書

特開 昭55-59107(4)

スエーデル誘導体を含む。

特に貴重な結果を与えるカチオン系ポリマーには次のものを含む：

1) 式(I)または(II)：

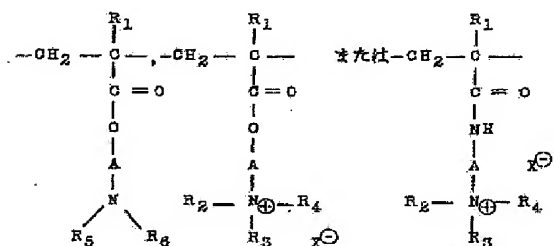


(式中R<sup>1</sup>は水素またはメチルを脱わし、RおよびR'は互に独立して1ないし22個の炭素原子を有するアルキル基、アルキル基が望ましくは1ないし5個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、

12

第2,190,406号中に記載されている。

2) アクリル酸またはメタクリル酸から誘導されそして次の単位を含むホモポリマーまたはコポリマー：



但しR<sub>1</sub>はHまたはCH<sub>3</sub>であり、Aは1ないし6個の炭素原子を有する鎖状または枝分れのアルキル基または1ないし4個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基であり、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は同一または異つていて1ないし18個の炭素原子を有するアルキル基またはベンジル基を脱わし、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>はHまたは1ないし6個の炭素原子を有するアルキルであり、そしてX<sup>-</sup>はメトサル

14

13

フエートアニオンまたは塩化物または臭化物のよう  
なハライドアニオンを表わす。

使用することができるコモノマーまたはコモノ  
マー類は次のものを含む：アクリルアミド、メチ  
ルアクリルアミド、シアセトンアクリルアミド、  
N-アルキル化アクリルアミドおよびメタクリル  
アミド、低級アルキルアクリレートまたはメタク  
リレート、ビニルピロリドンおよびビニルエステ  
ル；これらのものはフランス特許第 2,189,454号  
中に記載されるようにグラフト結合または交叉  
結合することができる。

言及しうるそれ以上の実例は：

ソシエテヘーキニールズによつてレーテン 205、  
210、220および240の名によつて販売さ  
れるアクリルアミドと $\beta$ -メタクリロイル-オキ  
シエチル-トリメチルアンモニウムメトスルファ  
ートとのコポリマー；および

ナショナルスターチによつてカトレッツクスの名  
で販売されるアミノエチルアクリレートホスファ  
ート/アクリレートコポリマー、および米国特許

15

ール、エステルおよび/またはウレタン基の  
形で存在する；これらのポリマーおよびそれ  
らの調製方法はフランス特許第 2,162,025号  
中に記載されている。

- b) 式  $-A-Z_1-A-Z_1-(N)$  のポリマー、  
(式中 A は 2 個の一般に末端のアミノ基、望  
ましくは  $-N \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} N-$  を含む基を表わし、そし  
て各  $Z_1$  は  $Z_1$  が少なくとも 1 回は  $B_1$  を表わ  
すような記号  $B_1$  または  $B_1'$  を表わし； $B_1$  は  
主鎖中に 7 個までの炭素原子を有する直鎖ま  
たは分枝のアルキレンまたはヒドロキシアル  
キレン基である 2 個の基を表わし、そして  $B_1'$   
は直鎖または分枝のアルキレン基である 2 個  
の基であつてこれは 7 個までの炭素原子を主  
鎖中に有し、一つまたは一つ以上のヒドロキ  
シル基によつて置換されまたは置換されずそ  
して一つまたは一つ以上の鎖状窒素原子によ  
つて中断され、窒素原子は任意に 1 ないし 4、  
望ましくは 4 個までの炭素原子を有するアル  
キレンによつて置換され、場合によつては酸

17

特開 昭55-59107(5)

第 3,372,149 号中に記載される製品または化  
粧品成分辞典中でクオーターニウムと称されてい  
るポリマーである。

3) カチオン系ポリマーでこれらは：

a) 式  $-A-Z-A-Z-(N)$  のポリマー、

(式中 A は 2 個の一般に末端のアミノ基、望  
ましくは  $-N \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} N-$  を含む基を表わし、そし  
て Z は記号 B または B' を表わし；B および B'  
は同一または異なるもので、二個の基を表わ  
しこれは主鎖中に 7 個までの炭素原子を含む  
直鎖または分枝鎖のアルキレン基で、一つま  
たは一つ以上のヒドロキシル基によつて置換  
されまたは置換されずそしてまた酸素、窒素  
および硫黄原子に加えて 1 ないし 3 個の芳香  
族および/または複素環式環を含むことがで  
き、酸素、窒素および硫黄原子はエーテル、  
チオエーテル、スルホキシド、スルホン、ス  
ルホニウム、アミノ、アルキルアミノ、アル  
ケニルアミノ、ベンジルアミノ、酸化アミン、  
第四アンモニウム、アミド、イミド、アルコ

16

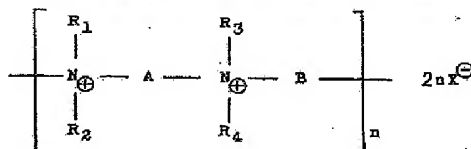
基原子によつて中断されそして義務的に一つ  
または一つ以上のヒドロキシルおよび/また  
はカルボキシル基を含む。

- c) 第四アンモニウム塩および上の a) および  
b) の下に示した式(例)および(例)のポリマーの  
酸化から生じる生成物、一般に A 中の少なく  
とも一つの第三アミノ基が酸化アミン基に転  
化したもの。

式(例)のポリマーおよびそれらの製造方法は  
フランス特許第 2,280,361 号中に記載さ  
れている。

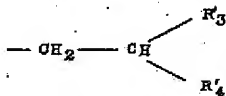
式  $-A-Z-A-Z-$  のポリマーはフラ  
ンス特許第 2,162,025 号中に記載される  
ようにして製造することができる。

4) 次式の第四ポリアンモニウム化合物：



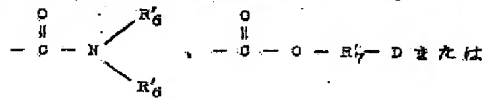
18

式中  $R_1, R_2, R_3$  および  $R_4$  は同一または異つてあり、最大で 20 個の炭素原子を含む脂肪族、脂環式またはアリアル脂肪族基、または低級ヒドロキシル脂肪族基を表わし、または別法として  $R_1$  および  $R_2$ 、および/または  $R_3$  および  $R_4$  は一緒になつてそれらが結合している酸素原子と、場合によつては酸素以外の第二の異種原子を含む複素環式環を形成し、または別法として  $R_1, R_2, R_3$  および  $R_4$  は独立的に次の基を表わす：



(但し  $R_3$  は水素または低級アルキルを表わしそ

して  $R_4$  は  $-OH$ 、または  $-O-C(=O)-OR_5$ 、 $-C(=O)-R_5$ 、

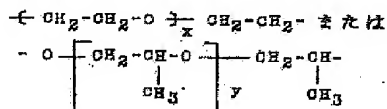


$-O-C(=O)-NH-R_7-D$  を表わし、 $R_5$  は低級アルキルを表わし、 $R_6$  は水素または低級アルキルを表

19

らが結合している 2 個の酸素原子と一緒になつてピペラジン環を形成し、そして B はまた  $-(CH_2)_nCO-D-O-(CH_2)_n-$  基を表わし、その際 D は次のものを表わす：

a) 式  $-O-Z-O-$  のグリコール基 (式中 Z は線状または枝分れた炭化水素基または次式に相当する基を表わす：



(但し x および y は 1 ないし 4 の整数を意味して個々の重合度 (与えられる分子量の) を表わし、または 1 ないし 4 の何れかの数を意味して平均重合度 (生成物中の) を表わす)；

b) 式  $-N-C(=O)-N-$  のピペラジン誘導体のようなビス-第二ジアミン基；

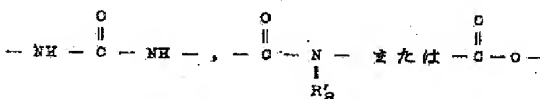
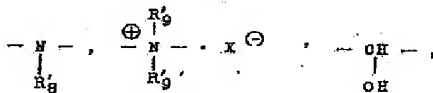
c) 式  $-NH-Y-NH-$  (式中 Y は線状または枝分れた炭化水素基または 2 個の基

$-CH_2-CH_2-B-CH_2-CH_2-$  を表わす) のビス-

21

特開 昭55-59107(6)

わし、 $R_7$  はアルキレンを表わしそして D は四級アンモニウム基を表わす)、A および B は 2 ないし 20 個の炭素原子を含むポリメチレン基を表わし、線状または枝分れが可能でありそして飽和または不飽和であり、そして主鎖中に一つまたは一つ以上の芳香族環を含んで  $-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2-$  のような基を与え、または一つまたは一つ以上の基 Y を含んで  $-CH_2-Y-CH_2-$  基を与え、(但し Y は O, S, SO, SO<sub>2</sub>, -B-B-,



を表わし、 $X^-$  は無機または有機酸から誘導されるアニオンを表わし、 $R_8$  は水素または低級アルキルを表わしそして  $R_9$  は低級アルキルを表わす)、または別法として A および B および  $R_5$  はそれ

20

第一ジアミン基；または

d) 式  $-NH-CO-NH-$  のウレイン基、 $X^-$  は塩化物または臭化物のようなアニオンであり、そして n は分子量が 1,000 と 10,000 の間になるような数である。

この型のポリマーは特にフランス特許第 2,320,330 および 2,270,846 各号、フランス特願第 76/20,261 および 2,336,434 各号および米国特許第 2,273,780；2,375,853；2,388,614；2,454,547；3,206,462；2,361,002 および 2,271,378 各号中に記載されており、これらは参考としてここに編入する。

この型の他のポリマーは米国特許 3,874,870；4,001,432；3,929,990；3,966,904；4,005,193；4,025,617；4,025,627；4,025,653；4,026,945 および 4,027,020 各号中に記載されており、これらは参考としてここに編入する。

5) 場合によつてはアルキル化し交叉結合したポ

22

リアミノアミドでこれらは水溶性でありそして酸化合物をポリアミンと重合して造るポリアミノ-ポリアミド(A)を交叉結合して得ることができる。酸化合物は、例えば(i)有機ジカルボン酸、(ii)エチレン系二重結合を有する脂肪族モノ-またはジカルボン酸、(iii)上述の酸のエステル、望ましくは1ないし6個の炭素原子を有する低級アルカノールのエステル、および(iv)これらの化合物の二つまたは二つ以上の混合物である。ポリアミンはビス-第一またはモノ-またはジ-第二ポリアルキレン-ポリアミンである。このポリアミンの40または50モル多まではビス-第一アミン、望ましくはエチレン-ジアミンによつて、またはビス-第二アミン、望ましくはピペラジンによつて置き代えることができ、そして20モル多まではヘキサメチレン-ジアミンによつて置き代えることができる。交叉結合はエピハロゲノヒドリン、ジエポキシド、シアニド、不飽和無水物またはビス-不飽和誘導体である交叉結合剤(ii)によつて達成することができ、交叉結合はポリアミノ-ポリア

23

合剤の手段によつて得られそれは：

- (i) (i)ビス-ハロゲノヒドリン、(ii)ビス-アゼチニウム化合物(iii)ジアミンのビス-ハロゲノアシル誘導体、および(iv)ビス-(ハロゲン化アルキル)の化合物；
- (ii) (i)ビス-ハロゲノヒドリン、(ii)ビス-アゼチニウム化合物(iii)ジアミンのビス-ハロゲノアシル誘導体、(iv)ビス-(ハロゲン化アルキル)、(v)エピハロゲノヒドリン、(vi)ジエポキシド、または(vii)ビス-不飽和誘導体である化合物(a)を二官能価化合物であつて化合物(a)に対して反応性である化合物(b)と反応させて得るオリゴマー；および
- (iii) 化合物(a)またはオリゴマー(i)の四級化によつて得られそして一つまたは一つ以上の第三アミン基を含む生成物で、これは全部または部分的にアルキル化剤(ii)、望ましくはメチルまたはエチルクロライド、ブロマイド、イオダイド、サルフェート、メシレートまたはトシレート、塩化ベンジルまたはグリシドルに

25

特開 昭55-59107(7)

ミド(A)のアミン基につき0.025ないし0.35分子の交叉結合剤、望ましくはポリアミノ-ポリアミド(A)のアミン基につき0.025ないし0.2そして特に0.025ないし0.1分子の交叉結合剤を使用して一般に行う。これらのポリマーおよびそれらの調製は詳細にフランス特願第2,252,840号中に記してある。

そのような交叉結合したポリマーは望ましくは10重量多の濃度でゲルの形成なく水に溶け、そして25℃における水中の10重量多溶液の粘度は少なくとも0.5センチポアズでありそして通常は3ないし200センチポアズである。

交叉結合しそして場合によつてはアルキル化したポリアミノアミドは何等反応基を含まず、何等アルキル化性質を持たずそして化学的に安定である。

ポリアミノアミド(A)それ自身もまた本発明の組成物中に使用することができる。

6) 水溶性の交叉結合したポリアミノアミドでポリアミノアミド(A、上記した)を下記の交叉結

24

合剤の手段によつて得られそれは、交叉結合は一般にポリアミノアミドのアミン基につき0.025ないし0.35分子、特に0.025ないし0.2分子そしてさらに特に0.025ないし0.1分子の交叉結合剤によつて達成される。

これらの交叉結合剤およびこれらのポリマーそしてまたそれらの調製方法はフランス特許出願第2,368,508号中に記載されておりこれはここに参考として編入する。

- 7) ポリアルキレン-ポリアミンをポリカルボン酸で縮合させ続いてアジピン酸/ジアルキルアミノヒドロキシアルキル-ジアルキレントリアミンコポリマー(但しアルキル基は1ないし4個の炭素原子を含みそして望ましくはメチル、エチルまたはプロピルを意味する)のような二官能価剤によるアルキル化によつて生じる水溶性ポリアミノアミド誘導体；それらはフランス特許第1,583,363号中に記載される。

価値ある結果を得ることができる化合物はアジ

26

ピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピル-ジエチレントリアミンコポリマーでカルタレチン B, F4 または F8 の名によつてサンドーズによつて販売される。

8) 二つの第一アミン基と少なくとも一つの第二アミン基を含むポリアルキレンポリアミンをジグリコール酸またはそのないし8個の炭素原子を有する飽和の脂肪族ジカルボン酸であるジカルボン酸と反応させ、ポリアルキレンポリアミン対ジカルボン酸のモル比を0.8:1ないし1.4:1とし、そして生じたポリアミドをエピクロロヒドリとエピクロロヒドリン対ポリアミドの第二アミン基のモル比0.5:1ないし1.8:1で反応させて得るポリマー:これらのポリマーは米国特許第3,227,615および2,961,347各号中に開示されており、これらは参考としてここに繰入する。

特に価値のあるポリマーはヘルコセツト57の名でハーキュールズインコーポレーテッドにより販売されそして25°Cにおける10重量%水溶液

27

する。これらのポリエチレンイミンはダウケミカルによつて販売される。上に言及した各種の特許はここに参考として繰入する。

本発明に従つて使用できるその他のポリエチレンイミンは BASF によつて販売されるもので名称はポリミン P、これは約1.07の密度と20および50%強度の水溶液中のブルツクフィールド粘度10,000-20,000 (20°Cおよび20 rpm において)を有する、ポリミン BN、これは約1.06の密度と20および20%強度の水溶液中の粘度800-1,800 cps を有する、およびポリミン KB、これは約1.07の密度と20および20%強度の水溶液中の粘度500-1,000 cps を有する。

フランス特許第2,167,801号中に記載されるポリエチレンイミンと炭酸エチルとの反応から生じる生成物をもた使用することができる。

10) テトラエチレンペンタミンとエピクロロヒドリンとの縮合から生じる生成物のようなポリアミンとエピクロロヒドリンとの縮合から生じる水溶

29

特開 昭55-59107(8)

の粘度30 cps を有するポリマー、および PD170 またはデルセツト101の名でハーキュールズから販売されるものでこれはアジピン酸/エポキシプロピルジエチレントリアミンコポリマーである。

9) ポリアルキレンイミン、特に米国特許

第2,182,306; 2,553,696;

2,806,838 および 2,208,085 各号中に詳細に記載されるポリエチレンイミンおよび米国特許第2,039,151号およびフランス特許第1,506,349号中に記載されるアルキル化またはアルコキシル化誘導体。

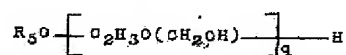
ポリエチレンイミンおよびそれらの誘導体中ても言及しうる製品は PEI 6, PEI 12, PEI 18, PEI 300, PEI 600, PEI 1200, PEI 1800 および PEI 6000、最後のものはポリエチレンイミンを酸化エチレンにより1:0.75の比率でアルキル化したものである、およびタイデクス14およびタイデクス16の名で販売されるもので後者は約1.06の密度および25°Cにおいて1000 cps より大きい粘度を有

28

性ポリマー。

11) ベルギー特許77/3,892中に記載してある型の第四ポリウレレン。

本発明に従つた組成物中に使用することが望ましい非イオン系界面活性剤中で言及しうる生成物はジグリコールアミドのようなモノアルコール、アルファージオール、アルキルフェノールまたはアルカノールアミドと次式:  $R_4-CH(OH)-CH_2-O-(CH_2-CH(OH)-CH_2-O)_p-H$  [式中  $R_4$  は望ましくは7ないし21個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式またはアリアル脂肪族基およびそれらの混合物を表わし、脂肪族鎖に対してはエーテル、チオエーテルまたはヒドロキシメチレン基を含むことが可能であり、 $p$ は1ないし10(1および10を含む)の数である]に相当する生成物、この化合物はフランス特許第2,091,516号中に記載されている; 式:

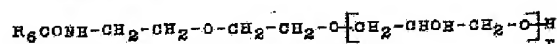


(式中  $R_5$  はアルキル、アルケニルまたはアルキ

30



ルアリール基を表わしそしてqは1ないし10  
(1および10を含む)の値を有する)に相当する  
生成物;および式:



(式中 $R_6$ は脂肪または枝分れの、飽和または不飽和の脂肪族基、またはそのような基の混合物を表わし、これは場合によつては一つまたは一つ以上のヒドロキシル基を含むことができ、これは8ないし30個の炭素原子を有しそして天然のまたは合成の源泉でよく、そしてrは1ないし5の整数または小数を表わす)に相当する生成物のようなグリセロールとの縮合から生じる生成物である。縮合は通常は異なる鎖長を持つ化合物の生産において生じるものであるからp, qおよびrは一般に縮合の平均度合に相当する平均値を表すことが熟知できるであろう。

この種類に属するその他の化合物は8ないし18個の炭素原子を含む脂肪または枝分れた脂肪族を有するポリエチレングリコールまたはポリ

31

(式中 $R_6$ はラウリン酸、ミリスチン酸およびオレイン酸およびコプラ酸から誘導される基の混合物を表わしそしてrは3ないし4の統計的値を有する)。

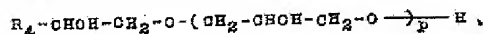
望ましいオキシエチレン化またはポリグリセロール化した脂肪アルコールは約10モルの酸化エチレンを含むポリオキシエチレン化オレイルアルコール、約12モルの酸化エチレンを含むオキシエチレン化ラウリルアルコール、6ないし10モルの酸化エチレンでオキシエチレン化したセチルアルコール、3ないし10モルの酸化エチレンでオキシエチレン化したセチル/ステアリルアルコール、2, 10, 15または20モルの酸化エチレンを含むステアリルアルコール、約9モルの酸化エチレンを含むオキシエチレン化ノニルフェノール、約5.5モルの酸化エチレンを含むオキシエチレン化オクタデカフェノール、約4モルのグリセロールを含むポリグリセロール化オレイルアルコール、3ないし12モルの酸化エチレンでポリオキシエチレン化した合成 $C_9$ - $C_{15}$ 脂肪アルコール、

33

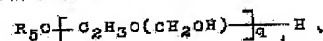
グリセロールのポリオキシエチレン化アルコールまたはアルキルフェノールまたはエステルである。

酸化エチレンおよび酸化プロピレンと、脂肪族アルコール、ポリオキシエチレン化脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン化脂肪アミン、ソルビトールのポリオキシエチレン化脂肪酸エステルおよびシクロオキシエチレン化脂肪酸エステルとの縮合から生じる生成物である酸化エチレンおよび酸化プロピレンのコポリマーを挙げることもできる。

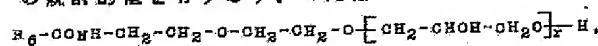
これらの非イオン系界面活性剤中でもより望ましいものは次式に相当するものである:



(式中 $R_4$ は9ないし12個の炭素原子を有するアルキル基の混合物を表わしそしてpは約3.5の統計的値を有する)。



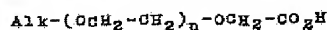
(式中 $R_5$ は $C_{12}$ - $C_{25}$ を表わしそしてqは4ないし5の統計的値を有する)、または



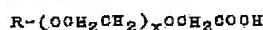
32

約50モルの酸化エチレンを含むステアリン酸ポリオキシエチレン、約20モルの酸化エチレンを含むポリオキシエチレン化モノラウリン酸ソルビタン、および酸化エチレンとプロピレングリコールの重縮合から生じる生成物である。

一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を非イオン系基に加えて含む使用可能の界面活性剤中、管及できるのは、特に、ポリグリセリルカルボキシレート、および式:



(式中置換基Alkは12ないし18個の炭素原子を有する線状脂肪族鎖に相当しそしてnは5ないし15の整数である)に相当するポリグリコールエーテルのカルボン酸で、これらの化合物は遊離酸またはそれらの塩の形である、および特にアキゾRLM 100の名によつてデュエミイによつて販売される式:



(式中Rは $C_{12}$ - $C_{14}$ アルキル基の混合物でありそしてxは10に等しい)の生成物のような製品で

34

ある。

特に、良好な効果が染めたまは晒した毛髪に対して得られ、本発明に従った組合わせは事実自然のままの毛髪の外観および状態を回復させることが可能である。

35

とができる。

それらは、特に、香料、染料（その目的は組成物それ自身または毛髪または織物の着色の何れも可能である）、防腐剤、金属イオン封鎖剤、増粘剤、乳化剤、柔軟剤、相溶剤および気泡安定剤を予想される用途に応じて含むことができる。

処理する材料を染めるために用いる染料は周知のジアミン、アミノフェノールまたはフェノール型のような酸化染料、および直接染料、ニトロベンゼン染料、インダキシン、インドアニリン、インドフェノールならびにこれらの化合物のロイコ誘導体のようなその他の酸化染料を含み、これらの種々の型の染料は単独または混合物として使われる。

本発明に従った組成物は望ましくは洗滌用に用いる。

化粧用には、それらは、例えば洗髪剤の形が可能であるが、しかしまた着色製品、洗髪の前、後、着色または漂白の前、後またはパーマネントウェーブ掛けの前、後に適用すべきゆすぎ剤（lotion）、

37

特開 昭55-59107(10)

本発明に従った組成物は望ましくは水性であり、そしてそれとして上に言及した種々の繊維物質の処理の目的に使用することができる。しかし、それらはまたエタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコールおよびメトキシ-、エトキシ-、プロポキシ-およびブトキシエタノールのような1ないし8個の炭素原子を有するアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールおよびジエチレングリコールモノエチルエーテルのようなアルキレングリコール類、およびまたエチレングリコールモノメチルエーテルまたはモノエチルエーテルの酢酸エステルおよび脂肪酸のエステルのようなエステル類およびイソプロピルミリスレートまたはパルミテートのような低級アルコール類のような有機溶剤を含むこともできる。これらの溶剤は一般に0.5ないし30重量%の量で存在する。

組成物は上に述べた成分に加えて繊維物または毛髪処理用組成物中に通常使用する助剤を含むこ

36

ブラッシング剤、スタイリング剤および再組織化剤を含むことができる。

これらの組成物中に使用することができる香料は化粧用に受容しうる香料である；それは一般に0.1ないし0.5重量%の量で存在する。

酢酸、乳酸、クエン酸および檸檬酸およびアンモニアおよびモノ-ジ-またはトリ-エタノールアミンのようなアルカリ化剤または酸性化剤を組成物に加えることができる。

下記の実施例はさらに本発明を例示する；別記しない限り%は重量%によつて示す。

アニオン系ポリマーは水酸化ナトリウムによつて100%中和する。

#### 実施例1

次の組成物を作る：

ガントレッツRB425の名で販売される アニオン系ポリマー	2.14%
PAE-R2 と称されるカチオン系ポリマー	0.96%
TA-1 と称される非イオン系界面活性剤	12.5%
NaCl	4%
水十分な量	

38

カチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率は3でありそして出は6に等しい。

この均質組成物は洗髪剤として使われる；湿らせた後に汚れた髪に適用すると、それは穏やかな泡を生じる。

湿気があると、髪はとぎ易くしてて手触りが柔かである。

乾くと、髪は把握性良く、なめらかで柔軟な感触を有しそして甚だ弾力性があり甚だかさ高くそして極めて処理しやすい。

体裁を整えた後は髪の体裁は引締まりそして把握しやすくそして髪はつやがある。

次の第1表中に例解する組成物によつても同様の結果を得る：

表 1 収

実施例	アニオン系ポリマー	カチオン系ポリマー	界面活性剤	アルカリ金属塩	カチオン系ポリマー/アニオン系ポリマー当量
2	ガントレツツ BB 425	PAA-R2	TA-1	NaCl	0.5
3	ガントレツツ BB 425	PAA-R2	TA-1	NaCl	1
4	ガントレツツ BB 425	PAA-R2	TA-1	NaCl	1

39

## 実施例 5

下記の組成を有する洗髪剤を作る：

ガントレツツ BB 425 の名で販売されるアニオン系ポリマー	1.97 %
PAA-1 と称されるカチオン系ポリマー	1.03 %
TA-1 と称される非イオン系界面活性剤	12.5 %
NaCl	2 %
水 十分を量 100	

出は6であつてカチオン系ポリマー/アニオン系ポリマーの当量比は0.6に等しい。湿らせた後に汚れた髪に適用した場合、穏やかな泡の形成が観察できる。

湿っているときは、髪は梳き易い。

乾いているときは、髪は把握性よくそして弾力性がありそして髪の頂はかさ高である。

髪の体裁は把握しやすくそして髪は柔軟である。

種々のポリマーの割合を次のような具合に修正して同様の結果を得る。

表 1 収

実施例	アニオン系ポリマー	カチオン系ポリマー	界面活性剤	アルカリ金属塩	カチオン系ポリマー/アニオン系ポリマー当量
6	ガントレツツ BB 425	PAA-1	TA-1	NaCl	1
7	ガントレツツ BB 425	PAA-1	TA-1	NaCl	3
8	ガントレツツ BB 425	PAA-1	TA-1	NaCl	0.5

41

42

実施例6および7の組成物のpHはそれぞれ5.9  
および5.7に等しい。

実施例9から12まで

次の第I表は本発明を実施する他の方法を例解  
する意図である。

本表はアニオン系ポリマー、カチオン系ポリマ  
ー、界面活性剤およびアルカリ金属塩の性質、お  
よびカチオン系単位の当量対アニオン系単位の当  
量の比率を示す。前掲の表のように100%に達  
りあげるために加えた水は総ての場合本表中に含  
めてない。

洗髪剤として使用した組成物は上に報告したも  
のと、特に湿つたときの髪の梳き易さと柔軟さ、  
および乾いたときの髪の弾力性と柔軟さ、および  
髪の体積はかさ高と、引縮りと良好な把握性があ  
る点に関しては同様の結果を与えた。通常の貯蔵  
条件下で経てこれらの組成物は均質で安定である。

43

第 I 表

実施例番号	アニオン系ポリマー	カチオン系ポリマー	界面活性剤	アルカリ金属塩	アニオン系ポリマー当量比
9	ポントレツツES 425	2.5 AZA-1	0.5 TA-1	12.5 NaCl	4 0.5
10	ポントレツツES 425	2.16 AZA-1	0.84 TA-1	12.5 NaCl	4 1
11	ポントレツツES 425	1.9 PAA-R1	1.1 TA-1	12.5 NaCl	4 0.5
12	ポントレツツES 425	1.4 PAA-R1	1.6 TA-1	12.5 NaCl	4 1
13	ポントレツツES 425	0.68 PAA-R1	2.32 TA-1	12.5 NaCl	4 3
14	ポントレツツES 425	0.89 PAQ-1	2.1 TA-1	12.5 NaCl	4 3
15	ポントレツツES 425	2.15 PAQ-1	0.85 TA-1	12.5 NaCl	4 0.5
16	ポントレツツES 425	1.68 PAQ-1	1.32 TA-1	12.5 NaCl	4 1
17	ポントレツツES 425	1.69 PAA-RA-1	1.3 TA-1	12.5 NaCl	4 0.5
18	ポントレツツES 425	1.18 PAA-RA-1	1.82 TA-1	12.5 NaCl	4 1
19	ポントレツツES 425	0.53 PAA-RA-1	2.47 TA-1	12.5 NaCl	4 3
20	ポントレツツES 425	1.57 PAA-RA-2	1.43 TA-1	12.5 NaCl	4 0.5
21	ポントレツツES 425	1.06 PAA-RA-2	1.94 TA-1	12.5 NaCl	4 1
22	ポントレツツES 425	0.46 PAA-RA-2	2.54 TA-1	12.5 NaCl	4 3
23	ポントレツツES 425	1.5 PAQ-2	1.5 TA-1	12.5 NaCl	4 3
24	ポントレツツES 425	2.12 PAQ-2	0.89 TA-1	12.5 NaCl	4 1
25	ポントレツツES 425	1.88 AZA-2	1.12 TA-1	12.5 NaCl	4 0.5
26	ポントレツツES 425	1.36 AZA-2	1.84 TA-1	12.5 NaCl	4 1
27	ポントレツツES 425	0.66 AZA-2	2.34 TA-1	12.5 NaCl	4 3
28	ポントレツツES 425	0.46 PAA-RA-3	2.54 TA-1	12.5 NaCl	4 3
29	ポントレツツES 425	1.06 PAA-RA-3	1.94 TA-1	12.5 NaCl	4 1
30	ポントレツツES 425	1.57 PAA-RA-3	1.43 TA-1	12.5 NaCl	4 0.5
31	ポントレツツES 425	0.46 PAA-RA-3	2.54 TA-1	12.5 NaCl	2 3
32	ポントレツツES 425	1.71 PAA-2	1.29 TA-1	12.5 NaCl	4 0.5
33	ポントレツツES 425	1.19 PAA-2	1.81 TA-1	12.5 NaCl	4 1
34	ポントレツツES 425	0.54 PAA-2	2.46 TA-1	12.5 NaCl	4 3
35	BMA 1.000	1.39 PAQ-1	1.61 TA-2	10 NaCl	4 1
36	BMA 1.000	0.56 PAQ-1	2.42 TA-2	10 NaCl	4 3
37	BMA 1.000	1.10 AZA-1	1.9 TA-2	10 NaCl	4 0.4
38	BMA 1.000	1.76 AZA-1	1.24 TA-2	10 NaCl	4 1
39	BMA 1.000	1.76 AZA-1	1.24 ポリエタレン グリコール セッケン エーテル (11-120E)	10 NaCl	4 1

(44)

40	SMA 1,000	1-1	PAA-1	1.9	ポリエチレン グリコール ブタジール エーテル (11-120B)	10	NaCl	4	1
41	SMA-1,000	0.64	PAA-RA-2	2.36	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
42	SMA-1,000	0.68	PAA-RA-3	2.32	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
43	SMA-1,000	1.7	PAQ-2	1.3	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
44	アリストフレンジクサ	2.7	ASA-1	0.3	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
45	アリストフレンジクサ	1.96	PAA-RA-3	1.04	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
46	アリストフレンジクサ	2.38	PAA-RA-3	0.62	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	0.5
47	アリストフレンジクサ	1.96	PAA-RA-3	1.04	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
48	SMA-1,000	1.2	PAQ-1	1.76	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
49	ガントレツツヅBB 425	1.54	PAA-1	1.46	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
50	ペルシコル K11	1.42	PAQ-2	1.56	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
51	28-29-30	2.38	PAA-1	0.62	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
52	アリストフレンジクサ	1.92	PAA-RA 2	1.08	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
53	アリストフレンジクサ	2.44	PAQ-1	0.56	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
54	アリストフレンジクサ	2.68	PAQ-2	0.32	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
55	ガントレツツヅBB 425	1.06	PAA-RA 3	1.94	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
56	ガントレツツヅBB 425	1.5	PAA-1	1.5	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
57	ガントレツツヅBB 425	1.05	PAA-RA 3	1.95	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
58	アリストフレンジクサ	2.36	PAA-1	0.64	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
59	ガントレツツヅBB 425	2.12	PAQ-2	0.88	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
60	ペルシコル K11	1.44	PAQ-2	1.56	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
61	28-29-30	2	PAA-RA 3	1	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	1
62	ハイダゲン F	2.5	ポリクオート H	0.5	界面活性剤 10g	10	NaCl	4	0.2

(45)

## 実施例 63

次の組成物を造る：

ペルシコル K 11 の名で販売される アニオン系ポリマー	1%
PAQ-3 と称されるカチオン系ポリマー	2%
TA-1 と称される界面活性剤	10%
NaCl	4%
水 十分を量	100

この組成物は洗髪剤として使う。髪に適用後、  
固まっているときは髪に柔軟性を与えそして髪は梳  
き易い。

乾いていると、髪は把握性よくそして柔かい感  
触でそして弾力がありそして甚だ処理しやすい。

この組成物中の TA-1 と称する界面活性剤を  
TA-2 と称する界面活性剤で置き換え、それ以外  
の化合物とその割合を同一にした場合、同様の結  
果が観察される。

## 実施例 64 から 71 まで

次の第 IV 段は本発明の範囲に入る他の組成物を  
例解する意図である；これらの組成物は均質であ

りそして上記と同様な具合に髪に対して有利な化  
粧品的性質を与える。

実施例 番号	アニオン系 ポリマー	カチオン系 ポリマー	界面活性剤	g	アルカリ 金属塩	g	カチオン系 ポリマー アニオン系 当量比
64	ヘイダーゲン F	PAQ-3	トイソソ 20	1.2	NaCl	4	0.44
65	ヘイダーゲン F	PD170	TA-1 グルタート BBE 20	1	NaCl	4	0.44
66	ヘイダーゲン F	グルタート 755	トイソソ 20	1.3	NaCl	4	0.11
67	メルコール B5	PAQ-3	TA-1	1	NaCl	4	0.24
68	メルコール B5	PAQ-3	アキグリン 100	1	NaCl	4	0.25
69	メルコール B5	カルツ 25	アキグリン 100	2.5	NaCl	4	

48

る強度および pH においてカチオン系ポリマーの溶液だけで処理をした対照実験試料よりも著しく膜が強い (stiffness) 特徴がある。

#### 実施例 7 1

重量  $127 \text{ g/m}^2$  の羊毛の布を塩化メチレンで清浄にした後  $1/100$  の比率の液を用いて室温において塩素化する。1 g の清浄にした毛織物を 100 ml の水と 0.1 ml の分析級 HCl との混合物の中に入れる。5 分の浸漬時間の後 4.5 度強度の活性塩素のジャベル水 4 ml を加えそしてこれを 30 分間反応させる。

次いで 2 ml の亜硫酸水素ナトリウム溶液を加えそして 15 分後に流水によるゆすぎを行う。この試料を実施例 7 0 のように次の成分を含む組成物中に浸す：

PAQ-3 と称するポリマー	1 g
ヘイダーゲン F	1 g
界面活性剤 TA-1	1 g
NaCl	5 g
水 十分な量	100 g

50

特開 昭55-59107(14)

#### 実施例 7 0

重量  $127 \text{ g/m}^2$  で 20 たる糸/cm および 17 たる糸/cm で構成する羊毛布を塩化メチレンで清浄にする。

この織物の試料を下記の組成を有する溶液に浸す：

ヘルコセツト 57	0.5 g
ペルソコル B5 (NaOH で 100% 程度まで中和する)	1 g
30 モルの酸化エチレンを含むオキシエチレン化ノニルフェノール (フェノール 1 モルにつき)	1 g
NaCl	4 g
水 十分な量	100 g

HCl を用いて pH を 7 に調節しそしてカチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率 (CP/AP 当量) は 0.4 である。

溶液比率は  $1/40$  であつて全体を室温に 15 分間保つ。試料を流水でゆすぎ次いで炉中で  $60^\circ\text{C}$  で乾かす。

この織物の試料は処理浴中にポリマーが存在す

49

pH は HCl によつて 7 に調節する。

カチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率は 0.7 である。

処理後、試料は著しく膜が強い特徴がある。

#### 実施例 7 2

実施例 7 1 に示すようにして塩化メチレンで清浄にしそして次に塩素化した重量  $127 \text{ g/m}^2$  の毛織物を 20 度強度の炭酸ナトリウム溶液で中和し次いで流水でゆすぐ。

この試料を実施例 7 0 のようにして下記成分を含む組成物中に浸す：

メルクオート 100	1 g
ペルソコル B5 (100% まで NaOH で中和する)	1.5 g
30 モルの酸化エチレンを含むオキシエチレン化ノニルフェノール	1 g
NaCl	4 g
水 十分な量	100 g

pH は HCl によつて 7 に調節する。

カチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量比は

51

0.4 に等しい。

この場合にも処理した毛織物は著しく膜が強いことが観察される。

浴中の液体比率  $\frac{1}{40}$  を用い熱間および冷間に於いて種々の組成物中に織物を浸して上述したのと同様の結果を得る。織物を約 70% の含浸量まで絞りそして場合によつては炉中 60° で乾かす。

乾燥は織物を 120° で炉中に 10 分間置くことによつて実施することもある。

#### 実施例 73 ないし 76

実施例 70 ないし 72 に述べたようにして下記の組成物で洗いそして次に流水でゆすぐと毛織物の堅固さの増加が観察できる。

実施例	アニオン系ポリマー	カチオン系ポリマー	界面活性剤	アルカリ金属塩	CF <sub>3</sub> AP 当量
73	ガントレッツ BB 425	2.5	AZA-1	NaCl	0.5
74	SMA 1.000	1.10	AZA-1	NaCl	0.4
75	ガントレッツ BB 425	0.46	FAA-RA3	NaCl	3
76	ペルソル K11	1.44	FAQ-2	KCl	1

52

53

#### 実施例 77 から 82 まで

これらの実施例は下記に示すように(1)カチオン系ポリマー、(2)アニオン系ポリマー、(3)アルカリ金属塩および(4)界面活性剤を含む均質な水性組成物による繊維および織物の処理を例解する。

#### 繊維：

ポリプロピレン 2.5D モンサジソン  
ポリエステル チエロタン 3D/60

#### 織物：

白色試験織物 ナイロン (ポリアミド 6.6)  
白色試験織物 ターガル (ポリエステル)  
白色試験織物 クライラー (ポリアクリロニトリル)  
白色試験織物 サーマビル (ポリ塩化ビニル)  
白色試験織物 リルサン (ポリアミド 11)  
白色試験織物 トリアセート  
白色試験織物 ビスコース  
織物 100% 木綿 (重量 163g/m<sup>2</sup>、29 横糸/cm、52 エリ糸/cm)。  
織物 55% 羊毛 (重量 324g/m<sup>2</sup>、

54

45% ポリ 2.0 横糸/cm、35 エリ エステル 糸/cm)。

処理前に繊維および織物は 2% の洗剤 (ユニジョン クールマンによつて販売されるコブタル BR) を含む溶液で洗い、多量の流水によつてゆすぎ次に環境温度において乾かした。

#### 組成物の適用：

試験繊維と試験織物を環境温度において 15 分間組成物中 (浴の比率 40 : 1) に浸漬した。試験材料の一部はゆすぎそして別の部分はゆすぎずに過剰の液体は一連のロール間で絞りそして次いで試験材料を乾かした。

ある場合には乾燥に続いて使用した材料およびポリマーの性質に許容できる温度および時間熱処理を行つた。

#### 実施例 77

FAA-R 1 3 g  
NaOH によつて完全に中和したガントレッツ BB 425 3 g  
TA 1 1 g

55

NaCl	3 g
水 十分な量	100 g
pH = 8	

織物：

織物は15分間環境温度において40：1の浴比率で組成中に浸した。試験材料の半分は次に沸水によつてゆすが残りの半分はゆすがずに十分絞つた（絞り度70%）。織物は総て乾燥器中で強制空気によつて60℃で30分間乾かした。

次の結果が観測された：

100%木綿織物：

ゆすいだものもゆすがなかつたものも織物の剛性が増したことが注意される。しかしゆすがないものの効果はより著しかつた。この剛性は使用した混合物中のものと同一の製品を含む溶液からそれぞれのポリマーを別々に使用して達成した剛性よりも優れている。

羊毛/ポリエステル織物：

上記と同一の結果であるがしかし剛性の増加は木綿織物によるものよりも一層著しかつた。

56

カータレチン F 4	0.5 g
メルクオート 100	0.25 g
メルソール E 5	0.5 g
NaCl	3 g
TA 2	10 g
水 十分な量	100 g

pH = 9.1 (NaOH)

100%クライラー織物に適用したこの組成は剛性を極めて僅か増加させた。材料を引続きゆすぐか否かにかかわらず効果は匹敵する。

実施例 79

カータレチン F 4	5 g
メルクオート 100	2.5 g
メルソール E 5	0.5 g
NaCl	5 g
NIO 33	5 g
水 十分な量	100 g

pH = 9.1 (NaOH)

100%クライラー織物に適用したこの組成は剛性を極めて僅か増加させた。織物を実質的にゆ

58

100%ナイロン織物：

結果は上と同一である。効果も木綿と同程度である。

100%ビスコース織物：

極めて明確な結果でありそして上記と同じタイプである。影響はゆすぎを行わない場合に極めて著しい。

クライラー織物：

効果は極めて著しく、ナイロンおよびビスコースに対するものよりもさらに著しい。織物をゆすがなくても効果は実際上は同一である。

繊維：チエロタン ポリエステル：

繊維の試料は極めて僅か剛性が増加するがこれは組成物をゆすがない場合にはより緻密でそしてより詰つて見える。

ポリプロピレン：

ポリエステルについて得られる結果と同一である。

実施例 78

57

すがないとき、やゝ多くその効果を示した。

実施例 80

PD 170	0.65 g
ガントレッツ EF 425, NaCl で 100%中和した	1 g
NaCl	5 g
サンドパン DTP 酸	5 g
水 十分な量	100 g

pH = 8.9 (NaOH)

100%木綿織物に適用したこの組成物は適用

58-1



後にゆすがなかつた場合には剛性を僅かに増加させた。織物を伊中100℃で乾かした場合に同じ結果を得た。

#### 実施例 8 1

ポリミン BB	1 g
ベルシコル E5	3 g
NaCl	5 g
アキボ RLM 100	2.5 g
水 十分を量	100 g

pH = 9.1 (NaOH)

この組成物を羊毛ポリエステル織物 (55/45) に適用すると適用後にゆすがなかつた場合に僅かに剛性の増加を与えた。織物を伊中100℃で乾かしたときまたは既に乾いた材料を100℃で10分間引続く熱処理に供して同一の結果を得た。

#### 実施例 8 2

ポリミン BB	3 g
ダーペン 67	3 g
NaCl	3 g
MI 170	1 g

が販売する。

ベルシコル E 5 2.5 多強度中の粘度 1.6 cP および約 3,500 の分子量を有するアクリル酸ホモポリマーとコポリマーの混合物、アライドコロイドが販売する。

BMA-1,000 平均分子量 1,600 および 15 多強度中の粘度 1.7 cP を有するステレン/無水マレイン酸コポリマー、アルコケミカルカンパニーが販売する。

ダーペン (DARVAN) 67 ポリメタクリル酸ナトリウム、フアンデルビルトが販売する。

#### カチオン系ポリマー

AAA-1: ビペラジン、ジグリコールアミンおよびエピクロルヒドリンの 4/1/5 のモル比の重合から得られるカチオン系生成物で実施例 2 のフランス特許第 2,280,301 号中に記載してある。

AAA-2: ビス-(クロロアセチル)-ビペラジンおよびビペラジンの当量による重合から生じるカチオン系生成物である。

特開 昭55-59107(17)

水 十分を量

100 g

pH = 9.5 (NaOH)

100 多ターガル織物に適用したこの組成物は剛性を僅かに増加させた。適用後にゆすがなかつた場合効果はより著しかつた。

上記の実施例において使用した種々の略語および商品名を以下に詳細に説明する。

#### アニオン系ポリマー

ガントレッツ (GANTREZ) BB 425 ポリ(メチルビニルエーテル/マレイン酸)モノアチルエステル、ゼネラルアニリンが販売する。

28-29-30 酢酸ビニル/クロトン酸/ネオデカン酸ビニルターポリマー、ナショナルスターが販売する。

アリストフレッツクス (ARISTOFLEX) A 酢酸ビニル/クロトン酸/ポリエチレングリコールのターポリマー、ヘキストが販売する。

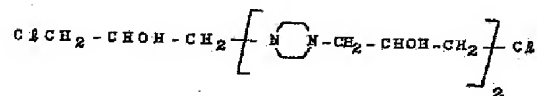
ベルシコル (VERSICOL) E11 分子量 10,000 および 2.5 多強度の溶液中 1,000 cP の粘度を有するメタクリル酸ポリマー、アライドコロイド

FAA-1: アジピン酸とジエチレントリアミンとの当モル量の重合から生じる生成物である。

FAA-2: 2 モルのイタコン酸メチルと 1 モルのエチレンジアミンとの反応から生じる生成物とジエチレントリアミンとの重合から生じる生成物である。

FAA-R1: ポリマー FAA-1 をエピクロルヒドリンで交叉結合して得るポリマーである (100 モルのアミン基につき 11 モルのエピクロルヒドリン)。

FAA-R2: 次式のランダムオリゴマー交叉結合剤によるポリマー FAA-1 の交叉結合によつて得るポリマー:



FAA-RA1: ポリマー FAA-R1 を第三アチルグリシジルエーテルによつてアルキル化して生じるポリマー。

**FAA-RA2:** FAA-R1 と称したポリマーのグリシドールによるアルキル化によつて生じるポリマー。

**FAA-RA3:** ポリマーFAA-R1を塩化グリシルトリメチルアンモニウムによつてアルキル化して生じるポリマー。

このポリマーは下記の方法に従つて造る:

158g (即ち1.000相当量のエポキシド)の塩化グリシルトリメチルアンモニウムを20%強度溶液中の1.314gのFAA-R1 (1.123相当量の塩基度)に加える。混合物を60℃で2時間加熱しそして次に2立の水で薄める。

混合物はさらに2時間60℃に保つ。

1.18%の活性成分を含む黄色溶液が得られる。

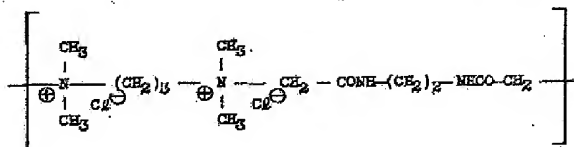
溶液の特性:

塩素数 = 0.34 相当量/g

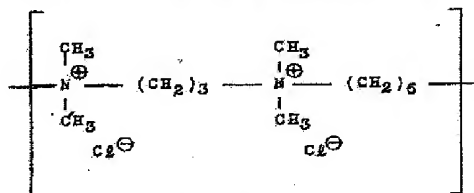
塩基数: 0.29 相当量/g

粘度 (10%の活性成分を含む溶液中) 25℃において: 14.7 秒<sup>-1</sup>の速度傾度に対して0.24 ポアズ。

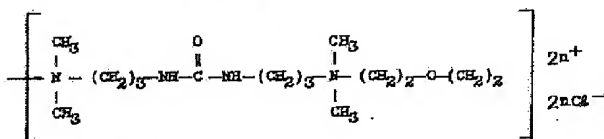
**FAQ-1:** 次の式の反復単位を有するポリマー:



**FAQ-2:** 次の式の反復単位を有するポリマー:



**FAQ-3:** 次の式の反復単位を有するポリマー:

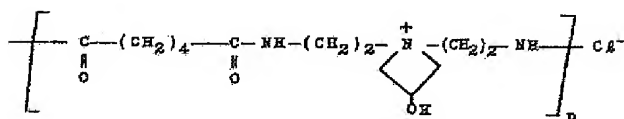


n は約 6 に等しい。

**ガフクオート (GAFQUAT) 755:** 分子量 1,000,000 を有する飽和ビニルピロリドンコポリマーでゼネラル アエリンが販売する。

**メルクオート (MERQUAT) 550:** 分子量 > 500,000 を有する塩化ジメチルジアリルアンモニウム/アクリルアミドコポリマー、メルクが販売する。

**PD 170:** 次のアジピン酸/エポキシプロピル-ジエチレントリアミンコポリマーでヘーキュールスが販売する:



**ポリクオート (POLYQUAT) H:** ポリグリコール-ポリアミン重合体、ヘンケルが販売する。

**カートレツテイン (CARTARTINE) F4:** アジピン酸/ジメチルアミノ-ヒドロキシプロピル-ジエチレントリアミンコポリマー、サンドスが販売する。

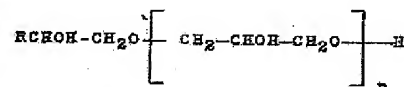
**メルクオート (MERQUAT) 100:** 分子量 100,000 以下のジメチルジアリルアンモニウムホモポリマー

一、メルクが販売する。

**ポリミン (POLYMIN) H.S.:** 420 = 約 1.07 倍及び 20%水溶液として粘度が 500 - 1,000 cps のポリエチレンイミン、BAHF が販売する。

**界面活性剤**

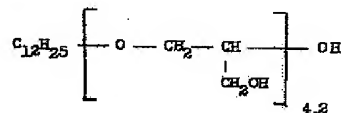
**TA-1:**



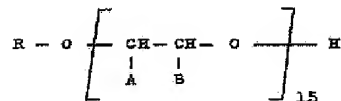
R: C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> アルキル; n = 3.5。

**TA-2:** 約 60%の活性成分を含む溶液中のポリグリセロール化 (4.2 モル) ラウリルアルコールをベースとする非イオン系界面活性剤。

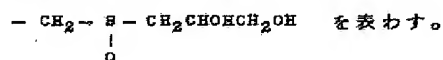
式 (統計的に):



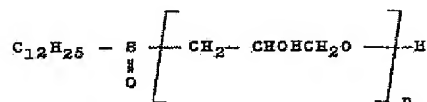
**TA-3:** 次の統計的式の界面活性剤:



R: C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> アルキル; A および B の一つは水素を置き、そしてもう一つは



TA-4: 次式の界面活性剤:



n は統計的値 2.5 を有する。

TA-5: TA-4 のポリグリセロール化誘導体で 3 モルのグリセロールを含む。

界面活性剤 100: ノニルフェニルポリグリセリルエーテル (10 グリセリロキシ単位)。

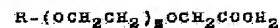
BRIJ 35: 23 モルの酸化エチレンを含むポリ

67

特開 昭55-59107(19)

エチレングリコールラウリルエーテル。

アキポ (AKYPO) BLM 100:

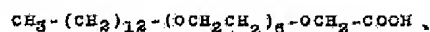


R は C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> アルキル基の混合物であり、そして s は 10 に等しく、チエミイが販売する。

トウイーン (TWEEN) 20: 20 モルの酸化エチレンを含むポリオキシエチレン化モノラウリン酸ソルビタン、アトラスが販売する。

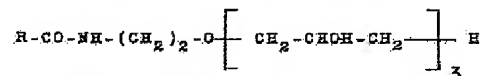
グルカマート (GLUCAMAT) BSE 20: 20 モルの酸化エチレンを含有するポリオキシエチレン化ステアリン酸シクロロース。

サンドパン DTC 次式の酸:



サンドズが販売する。

NIC 33: 次式の非イオン系界面活性剤:



R = コブラから誘導された C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 基の混合物。

68

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 117836 号(特開昭  
55- 59107 号 昭和 55 年 5 月 2 日  
発行 公開特許公報 55- 592 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 2 )

[ n t . C ] .		識別記号	序内整理番号
A61K	7/06		8115-4C
	7/13		8115-4C
D06L	1/00		6791-4L
D06M	15/00		7107-4L

## 手 続 補 正 書

昭和 59 年 6 月 / 8 日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和 54 年特許願第 117836 号

## 2. 発明の名称

繊維質物質処理用組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所  
氏 名 コレアル  
(名 義)

## 4. 代 理 人

店 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新 大 手 町 ビ ル ダ ン グ 3 3 1  
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)  
氏 名 (6669) 浅 村 皓

## 5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

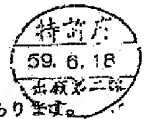
## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

## 8. 補正の内容 別紙のとおり

9. 添付書類の目録 同時に審査請求書を提出してあります。



## (1) 特許請求の範囲の欄を別紙の如く訂正する。 2. 特許請求の範囲

- (1) 水性組成物の形であつて少なくとも一つのカチオン系ポリマー、少なくとも一つのアニオン系ポリマー、少なくとも一つのアルカリ金属塩および非イオン系であるかまたは一つまたは一つ以上の非イオン系基に加えて一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を含む少なくとも一つの界面活性剤を含むことを特徴とする繊維質物質の処理に好適な組成物。
- (2) 組成物が 5 ~ 8 の pH を有する特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。
- (3) カチオン系ポリマーおよびアニオン系ポリマーがそれぞれ 0.25 ~ 3 重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。
- (4) アルカリ金属塩が 0.25 ~ 8 重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1) ~ (3)項の何れか 1 項に記載の組成物。
- (5) 界面活性剤が 1 ~ 50 重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1) ~ (4)項の何れか 1 項に記載の組成物。

(6) カチオン系ポリマー対アニオン系ポリマーの比率がカチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率で表わして  $5:1 \sim 0.04:1$  である特許請求の範囲第(1)～(5)項の何れか1項に記載の組成物。

(7) アルカリ金属塩がハロゲン化物、硫酸塩、酢酸塩または乳酸塩である特許請求の範囲第(1)～(5)項の何れか1項に記載の組成物。

(8) 水性組成物の形であつて少なくとも一つのカチオン系ポリマー、少なくとも一つのアニオン系ポリマー、少なくとも一つのアルカリ金属塩および非イオン系であるかまたは一つまたは一つ以上の非イオン系基に加えて一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を含む少なくとも一つの界面活性剤を含む組成物を用いて繊維質物質を処理する方法。

(9) 適用後物質に水を加えてポリマーを物質上に沈澱させる特許請求の範囲第(8)項に記載の方法。

(10) 組成物が洗髪剤、着色用製品、洗髪の前後、着色または漂白の前後またはパーマントウェーブ

がけの前後に適用すべき意図のゆすぎ剤、ブラシがけ用ゆすぎ剤または再組織化用ゆすぎ剤の形である人間の毛髪処理のための特許請求の範囲第(8)項に記載の方法。